

S-II-5.2V3 – DOSAGE DES CYANURES TOTAUX ET LIBRES : MÉTHODES D'ANALYSE EN FLUX CONTINU

1. Objet

Cette procédure a pour objet la détermination de la teneur en cyanures libres, en cyanures non oxydables au chlore et en cyanures totaux par distillation suivie d'une diffusion gazeuse et d'une détection ampérométrique ou d'une détection photométrique.

La méthode d'analyse en flux continu est particulièrement adaptée au traitement d'un grand nombre d'analytes dans les extraits de sol (y compris les sédiments), les matières utilisées sur ou dans les sols et les déchets pour de grandes séries d'échantillons, à une fréquence d'analyse élevée.

2. Domaine d'application

Cette procédure spécifie une méthode de détermination photométrique ou ampérométrique de la fraction massique des cyanures totaux et des cyanures libres dans le sol y compris les sédiments, les matières utilisées sur ou dans les sols et les déchets par analyse en flux continu et distillation automatisée.

Le système d'analyse en flux continu opère dans une gamme de concentrations comprise entre 2 µg/l et 100 µg/l de cyanures (exprimés sous forme de CN). Pour une prise d'essai équivalente à 40 g de matière sèche, cela correspond à un domaine de 1 mg/kg à 50 mg/kg de cyanures, après dilution au centième de l'extrait d'hydroxyde de sodium.

3. Définitions et abréviations

Cyanures libre : composés qui contiennent des groupes cyanogènes pouvant former de l'acide cyanhydrique dans les conditions de la présente méthode point 4.3.

Par cyanures libres on entend la somme des cyanures libres et des cyanures liés en cyanures métalliques simples. Les cyanures métalliques simples peuvent être représentés comme

$A(CN)_x$ avec A = Alcalin ou alcalinoterreux
ou $M(CN)_x$ M = Métal

Cyanures non oxydables au chlore : fraction massique des cyanures totaux moins la fraction massique des cyanures libres.

Par cyanures non oxydable au chlore on entend : Somme des ferrocyanures alcalin et des ferrocyanures métalliques pouvant être représentés comme

$A_y(Fe(CN)_6)$ avec A = Alcalin
et $M_y(Fe(CN)_6)$ M = Métal





Cyanures totaux : somme des cyanures libres et des cyanures non oxydables au chlore, c'est-à-dire l'ensemble des composés formant de l'acide cyanhydrique dans les conditions de la présente méthode point 4.2.

4. Principe

4.1. Traitement préalable des échantillons

L'échantillon est extrait avec une solution d'hydroxyde de sodium à 2.5 mol/l pendant 16h. L'extrait est dilué 100 fois, puis l'analyse des cyanures totaux et/ou des cyanures libres est effectuée.

4.2. Détermination de la teneur en cyanures totaux

Les cyanures totaux sont obtenus par digestion UV en ligne dans un minéralisateur muni d'une lampe UV et d'une bobine en verre borosilicaté après ajout d'une solution tampon d'un pH initial de 3.8. Les UV cassent les formes les plus stables de cyanures métalliques pour libérer l'acide cyanhydrique. L'HCN, formé dans ces conditions, est entraîné par distillation en ligne, la température du bain chauffant étant de (125 ± 2) °C. Sa teneur est déterminée par un dosage ampérométrique (4.4.1) ou photométrique (4.4.2).

4.3. Détermination de la teneur en cyanures libres

Avant distillation et sans décomposition de l'UV, une solution de sulfate de zinc est ajoutée au flux d'échantillon de façon que les complexes cyanure-fer éventuellement présent soient précipités sous forme de complexes zinc-cyanoferrate.

Les cyanures libres sont libérés sous forme de HCN gazeux par acidification avec un tampon à pH 3.8. Le cyanure d'hydrogène présent à ce stade est entraîné par distillation à une température de 125 °C, puis fait l'objet d'une analyse ampérométrique (4.4.1) ou photométrique (4.4.2).

4.4. Dosage du cyanure

4.4.1 <u>Dosage ampérométrique</u>

Le mélange obtenu dans les deux cas passe par un module de microdistillation qui permet de purifier la solution obtenue. Ensuite la solution purifiée passe dans un dialyseur muni d'une membrane à diffusion gazeuse en Téflon ou en polypropylène. L'acide cyanhydrique traverse la membrane et est recueilli dans une cellule ampérométrique à circulation munie d'une électrode de mesure en argent, d'une électrode de comptage au platine/acier inox à un potentiel appliqué de zéro volt. Le courant généré par les ions CN est mesuré et est proportionnel à la concentration en cyanure présent dans l'échantillon.

4.4.2 <u>Dosage photométrique</u>





Le dosage photométrique repose sur la réaction du cyanure avec la chloramine-T qui conduit à la formation de chlorure de cyanogène. Ce dernier réagit avec l'acide pyridine-4-carboxylique et l'acide 1,3-diméthylbarbiturique pour donner une coloration pourpre. L'absorbance à 606 nm est ensuite mesurée pour déterminer la teneur en cyanure. Lorsque l'on utilise un filtre d'interférence, on peut utiliser une longueur d'onde de (600 ± 10) nm.

5. Interférence

Rechercher les interférences et les traiter si nécessaire.

5.1. Interférences des agents oxydants

Les agents oxydants tels que le chlore décomposent la plupart des cyanures. Si des agents oxydants sont suspectés, rechercher leur présence. Pour cela, il faut soumettre une goutte de l'échantillon au papier réactif iodure de potassium/amidon (papier au KI-amidon). Une coloration bleue indique la nécessité d'un traitement. Ajouter de l'acide ascorbique, quelques cristaux à la fois, jusqu'à ce qu'une goutte d'échantillon ne colore plus le papier indicateur.

NB : Si des oxydants sont détectés, l'ensemble de l'échantillon devra être traité.

5.2. Interférences des sulfures

La principale interférence provient des sulfures qui interfèrent à la fois positivement et négativement. Positivement car en milieu acide, les sulfures libèrent du sulfure d'hydrogène gazeux qui passant à travers la membrane de diffusion provoque un signal positif sur l'électrode d'argent. Négativement car la présence de sulfure dans l'échantillon induit la transformation des cyanures en thiocyanates qui ne sont pas dosés par la méthode.

Ajouter systématiquement une pointe de spatule de carbonate de plomb dans 10 ml d'échantillon dans le cas d'une digestion UV et d'une analyse de cyanures libres, laisser décanter et prélever le surnageant ou filtrer l'échantillon traité avant l'analyse.

6. Conditionnement et conservation de l'échantillon

Les échantillons de sols bruts, prélevés sur le terrain, sont stockés maximum 4 jours dans un réfrigérateur à moins de 10 °C.

7. Appareillages et matériels utilisés

7.1. Verrerie et appareillage de laboratoire courants

- Flacons d'échantillonnage d'une capacité de 250 ml pour le prélèvement des échantillons et leur conservation.
- Tubes à essais.
- Tuyaux de pompe.
- Matériel de filtration et filtres de 25µm de pores.
- Fioles jaugées de 50 ml, 100 ml, 250 ml, 500 ml et de 1000 ml.





- Pipettes jaugées.
- Tubes de réaction.

Utiliser de la verrerie de laboratoire en verre brun ou vert pour empêcher la décomposition des complexes cyanurés ou des thiocyanates par la lumière du jour.

7.2. Système d'analyse en flux continu, comme représenté en Figure 1 (point 15 annexe)

Ce type d'appareillage de distillation automatique en flux continu, proposé par plusieurs fabricants, est disponible dans le commerce.

7.3. Agitateur secoueur

Utiliser un agitateur secoueur décrivant un mouvement qui permet d'obtenir un contact optimal entre l'échantillon et le liquide d'extraction.

8. Réactifs utilisés

Au cours de l'analyse, sauf indications différentes, utiliser uniquement des réactifs de qualité analytique reconnue.

8.1 Réactifs généraux

8.1.1. Eau; conductivité inférieure à 1 µS.cm^{-1}
8.1.2. Papier réactif iodure de potassium/amidon
8.1.3. Carbonate de plomb
8.1.4. Acide ascorbique
8.1.5. Hydroxyde de soude
8.1.6. Acide chlorhydrique 1N
8.1.7. Acide citrique monohydraté ($C_4H_8O_7.H_2O$)
8.1.8. Solution d'hydroxyde de sodium NaOH (I) 2.5 N : dans une fiole jaugée de 1000 ml, placer 100 g d'hydroxyde de sodium (8.1.5) et ajouter environ 200 ml d'eau. Dissoudre complètement NaOH et amener au trait de jauge avec de l'eau.
8.1.9. Solution d'hydroxyde de sodium NaOH 1 N : dans une fiole jaugée de 100 ml, dissoudre 4 g de NaOH (8.1.5) et amener au trait de jauge avec de l'eau.
8.1.10. Solution d'hydroxyde de sodium NaOH 0.1 N : dans une fiole jaugée de 1000 ml, placer 100 ml d'hydroxyde de sodium NaOH (I) 1 N (8.1.9) et amener au trait de jauge avec de l'eau.
8.1.11. Solution d'hydroxyde de sodium 0.025 N : dans une fiole jaugée de 1000 ml, placer 25 ml d'hydroxyde de sodium NaOH (I) 1 N (8.1.9) et amener au trait de jauge avec de l'eau.
8.1.12. Tampon pH 3.8 : dans une fiole jaugée de 2000 ml, placer 1000 ml d'eau et y dissoudre 200 g d'acide citrique monohydraté ($C_4H_8O_7.H_2O$) (8.1.7). Ajouter ensuite 460 ml de solution d'hydroxyde de sodium 2.5 N (8.1.8) et mélanger. Si nécessaire ajuster le pH à 3.8 avec de l'acide chlorhydrique 1N (8.1.6) ou une solution d'hydroxyde de sodium 1N (8.1.9). Compléter à 2000 ml avec de l'eau. Conserver au réfrigérateur (stabilité : au moins 3 mois).
8.1.13. Hexacyanoferrate (III) de potassium, $K_3Fe(CN)_6$





8.1.14. Thiocyanate de potassium, KSCN

8.1.15. Solution-mère de contrôle du rendement de thiocyanate 100 ppm : dans une fiole jaugée de 100 ml, dissoudre (37.3 ± 0.1) mg de thiocyanate de potassium (8.1.14) dans 20 ml d'eau, ajouter 1 ml de NaOH 1 N (8.1.9) et amener au trait de jauge avec de l'eau. Conserver au réfrigérateur (stabilité : au moins 2 mois).

8.1.16. Solution de contrôle du rendement de thiocyanate 1000 ppb : prélever 10 ml de la solution-mère de contrôle du rendement de thiocyanate 100 ppm (8.1.15), l'introduire dans une fiole jaugée de 100 ml contenant 20 ml d'eau, ajouter 1 ml de NaOH 1 N (8.1.9) et amener au trait de jauge avec de l'eau. A réaliser le jour de l'essai.

8.1.17. Solution-mère de contrôle du rendement d'hexacyanoferrate (III) de potassium 10 ppm : dans une fiole jaugée de 1 l, dissoudre (21.1 ± 0.1) mg de d'hexacyanoferrate (III) de potassium (8.1.13) dans 200 ml d'eau, ajouter 10 ml de NaOH 1 N (8.1.9) et amener au trait de jauge avec de l'eau. Conserver au réfrigérateur (stabilité : au moins 2 mois).

8.1.18. Solution de contrôle du rendement d'hexacyanoferrate (III) de potassium 100 ppb : prélever 1 ml de la solution-mère de contrôle du rendement d'hexacyanoferrate (III) de potassium 10 ppm (8.1.17), l'introduire dans une fiole jaugée de 100 ml contenant 20 ml d'eau, ajouter 1 ml de NaOH 1 N (8.1.9) et amener au trait de jauge avec de l'eau. A réaliser le jour de l'essai.

8.1.19. Solution standard : solution à 1000 mg/l CN- disponible dans le commerce (par exemple Merck ref : 1.19533.0500).

8.1.20. Solution étalon à 10 mg CN/l : prélever 1 ml de la solution standard (8.1.19), l'introduire dans une fiole jaugée de 100 ml contenant 20 ml d'eau, ajouter 1 ml de NaOH 1 N (8.1.9) et amener au trait de jauge avec de l'eau.

8.1.21. Solution étalon à 1 mg CN/l : prélever 10 ml de solution 10 mg/l (8.1.20), l'introduire dans une fiole jaugée de 100 ml contenant 20 ml d'eau, ajouter 1 ml de NaOH 1 N (8.1.9) et amener au trait de jauge avec de l'eau.

8.1.22. Solution de sulfate de zinc : dissoudre 10 g de sulfate de zinc heptahydrate, $ZnSO_4.7H_2O$, dans 750ml d'eau, mélanger, puis compléter à 1000 ml avec de l'eau. Cette solution reste stable pendant au moins un an.

8.1.23. Solution de contrôle : solution de KCN à 1000 µg CN/ml de CPI International.

8.1.24. Solution fille de contrôle : prélever 1 ml de la solution de contrôle (8.1.23), l'introduire dans une fiole jaugée de 100 ml contenant 20 ml d'eau, ajouter 1 ml de NaOH 1 N (8.1.9) et amener au trait de jauge avec de l'eau. Cette solution correspond à une concentration de 10 mg/l de CN^-. Prélever 10 ml de la solution ci-dessus et l'introduire dans une fiole jaugée de 100 ml contenant 20 ml d'eau, ajouter 1 ml de NaOH 1 N (8.1.9) et amener au trait de jauge avec de l'eau. Cette solution correspond à une concentration de 1mg/l de CN^-.

8.1.25. Solution de contrôle du rendement de cyanure de potassium 100 ppb : prélever 10 ml de la solution fille de contrôle 1 ppm (8.1.24), l'introduire dans une fiole jaugée de 100 ml contenant 20 ml eau, ajouter 1 ml de NaOH 1 N (8.1.9) et amener au trait de jauge avec de l'eau. A réaliser le jour de l'essai.

8.2 Réactifs pour le dosage photométrique.

8.2.1. Solution détergent. Lauryléther polyéthoxylé
$[(NaO_2C)CH(SO_3Na)CH_2CO]N(C_{12}H_{25})CH(CO_2Na)CH_2CO_2Na$.
Dissoudre 30 g de lauryléther polyéthoxylé en petites quantités dans 100 ml d'eau et mélanger soigneusement. (Cette solution existe dans le commerce sous le nom de brij-35. Des produits équivalents peuvent être utilisés s'il est démontré qu'ils conduisent au même résultat.)





8.2.2. Solution d'indicateur coloré

Dissoudre 0.02 g de 5-(*p*-diméthylaminobenzylindène)-rhodanine dans 100 ml d'acétone. Cette solution peut-être conservée au moins une semaine si elle est maintenue à l'abri de la lumière et réfrigérée (entre 4 °C et 6 °C).

8.2.3. Solution tampon, pour analyse photométrique (pH = 5,2)

Dissoudre 2.3 g d'hydroxyde de sodium dans 500 ml d'eau. Ajouter 20.5 g d'hydrogénophtalate de potassium ($KHC_8H_4O_4$) et compléter à 975 ml ave de l'eau. Ajuster le pH de la solution à 5.2 avec l'acide chlorhydrique à 1 mol/l (8.1.6) ou avec la solution d'hydroxyde de sodium à 1 mol/l (8.1.9), ajouter 1 ml de solution de détergent (8.2.1) et compléter à 1000 ml avec de l'eau. Cette solution reste stable pendant trois mois si elle est maintenue à l'abri de la lumière et réfrigérée.

8.2.4. Solution de chloramine-T

Dissoudre 2.0 g de chloramine-T trihydratée ($C_7H_7ClNNaO_2S.3H_2O$) dans 1000 ml d'eau. Cette solution reste stable pendant trois mois si elle maintenue à l'abri de la lumière et réfrigérée.

8.2.5. Réactif de coloration, pH = 5,2

Diluer 7.0 g d'hydroxyde de sodium, NaOH, sous forme solide dans 500 ml d'eau. Ajouter 16.8 g d'acide 1,3-diméthylbarbiturique, $C_6H_8O_3N_2$, et 13.6 g d'acide pyridine-4-carboxylique, $C_6H_5NO_2$, puis compléter à 975 ml avec de l'eau. Si nécessaire, ajuster le pH de la solution à 5.2 avec de l'acide chlorhydrique à 1 mol/l (8.1.6) ou avec la solution d'hydroxyde de sodium à 1 mol/l (8.1.9), puis compléter à 1000ml avec de l'eau.

Agiter vigoureusement pendant 1 h à 30 °C et filtrer sur un filtre plissé. Cette solution reste stable pendant trois mois si elle maintenue à l'abri de la lumière et réfrigérée, puis filtrée sur un filtre plissé avant utilisation.

9. Méthode d'extraction

Dans un flacon de 500 ml en polyéthylène, mettre en suspension une quantité d'échantillon équivalant à environ 40 g de matière sèche, avec une précision de 0.1 g, dans 200 ml de solution d'hydroxyde de sodium 2.5 mol/l (8.1.8).

Agiter pendant 16 h à l'aide d'un agitateur secoueur spécifié en 7.3. Pendant cette période, éviter toute exposition à la lumière.

Filtrer la suspension au moyen d'un papier-filtre pour analyses disposé sur un système approprié. Diluer l'extrait avec de l'eau par un facteur d'eau moins 100 ($f1$).

Il est recommandé de réaliser toute dilution complémentaire avec la solution d'hydroxyde de sodium à 0.025 mol/l. (8.1.11)

10. Mode opératoire





10.1 Vérification du rendement du dispositif en flux.

Premièrement, il faut déterminer le type de dosage à effectuer :

Pour le dosage des cyanures totaux par digestion UV, il faut vérifier que le flux passe par le digesteur et que les lampes sont allumées.

Pour un dosage de cyanures libres, ainsi que pour un dosage de cyanures totaux dont les échantillons ont été préalablement distillés, il faut veiller à éteindre les lampes UV.

Il faut alors mesurer le rendement du dispositif en flux.

Pour cela mesurer la teneur en cyanures des solutions de contrôle du rendement de cyanure de potassium 100 ppb (8.1.25) de thiocyanate 1000 ppb (8.1.16) et d'hexacyanoferrate (III) de potassium 100 ppb (8.1.18).

ρ_a : concentration mesurée de la solution de cyanure potassium
ρ_b : concentration mesurée de la solution d'hexacyanoferrate (III) de potassium
ρ_c : concentration mesurée de la solution de thiocyanate

Le rendement (thiocyanate) % : ρ_c / ρ_a

Le rendement (hexacyanoferrate) % : ρ_b / ρ_a

Le dispositif convient pour le dosage des cyanures totaux par digestion UV ou par distillation si le rendement (hexacyanoferrate) est supérieur à 90 %. Un rendement trop faible indique une insuffisance de la décomposition aux UV ou une insuffisance au niveau de la distillation, un rendement trop élevée indique un déséquilibre entre le dosage des cyanures libres et des cyanures totaux.

Pour le dosage des cyanures libres, le dispositif est approprié si le rendement (hexacyanoferrate) est ≤ 5 %. Pour les deux dosages, le rendement (thiocyanate) doit être de maximum de 5 %.

10.2 Établissement de la courbe d'étalonnage.

Préparer une courbe d'étalonnage à partir de la solution de cyanure à 1 mg CN/l (8.1.21). Pour cela introduire respectivement dans une série de fioles jaugées de 100 ml contenant au préalable 20 ml d'eau et 1 ml de NaOH 1 N (14.12), 1; 3; 4; 5; 6; 8 et 10 ml de la solution de cyanure 1 mg CN/l et amener au trait. Ces solutions contiennent respectivement 10 µg/l; 30 µg/l; 40 µg/l; 50 µg/l; 60 µg/l; 80 µg/l et 100 µg/l de cyanure.

10.3 Mesure des échantillons.

Procéder à l'analyse des différents échantillons comme décrit dans le manuel d'utilisation fourni avec l'appareillage.

Diluer l'extrait d'échantillon f_2 avec la solution d'hydroxyde de sodium à 0.025 mol/l (8.1.11). Jusqu'à ce que la concentration en cyanures se situe à l'intérieur des limites du domaine de mesure, sans qu'elle soit toutefois inférieure à 10 % de la concentration du domaine de travail.





10.4 Vérification de l'analyse.

Un dopage est systématiquement utilisé pour confirmer les résultats (1 échantillon par type de matrice). Un ajout de dopage par rapport au dosage d'origine doit avoir un rendement de 80 à 120 %.

11. Calcul

Donner le résultat de l'analyse en termes de mg de cyanure totaux et/ou libre par kilogramme de matière sèche. Par référence à la courbe d'étalonnage, déterminer la concentration en cyanure. Calculer la fraction massique de cyanures, w(CN), dans l'échantillon séché à 105 °C, exprimée en milligrammes par kilogramme, d'après l'équation (1) :

$$W_{(CN)} = W_x \times f_1 \times f_2 \times \frac{V + \left(\frac{100 - W_{dm}}{100} \times m\right)}{1000 \times m} \times \frac{100}{W_{dm}} \qquad (1)$$

w_X est la concentration en cyanures de l'extrait dilué, déterminé à partir de la courbe d'étalonnage, exprimée en microgrammes par litre;
f_1 est le facteur de dilution initial (= 100) de l'extrait d'échantillon jusqu'à l'obtention de l'extrait dilué;
f_2 est tout facteur de dilution complémentaire de l'extrait d'échantillon dilué permettant d'obtenir une concentration en cyanures qui soit située à l'intérieur de domaine de mesure (10.4); Si aucune dilution complémentaire alors f_2 =1;
V est le volume de solution d'hydroxyde de sodium utilisé pour l'extraction, exprimé en millilitres (=200 ml);
W_{dm} est la fraction massique de matière sèche de l'échantillon, exprimée en pourcentage, conformément à la méthode de référence S.I.3.;
m est la masse initiale de la partie aliquote d'échantillon prélevée, exprimée en grammes;

12. Rapport d'essai

Le rapport doit contenir au minimum :

- une référence à la présente méthode de la Région wallonne;
- l'identification complète de l'échantillon;
- les précisions relatives au traitement préalable auquel l'échantillon a éventuellement été soumis;
- les résultats du dosage;
- les détails opératoires non prévus dans la présente méthode, ainsi que tout facteur ayant pu affecter les résultats.





13. Sécurité et environnement

Les cyanures sont extrêmement dangereux par ingestion et par contact. De plus, en milieu acide les cyanures forment de l'acide cyanhydrique gazeux mortel. Toutes les précautions doivent donc être prises pour la manipulation des cyanures et le traitement des effluents contenant les réactifs et des composés cyanurés.

14. Référence

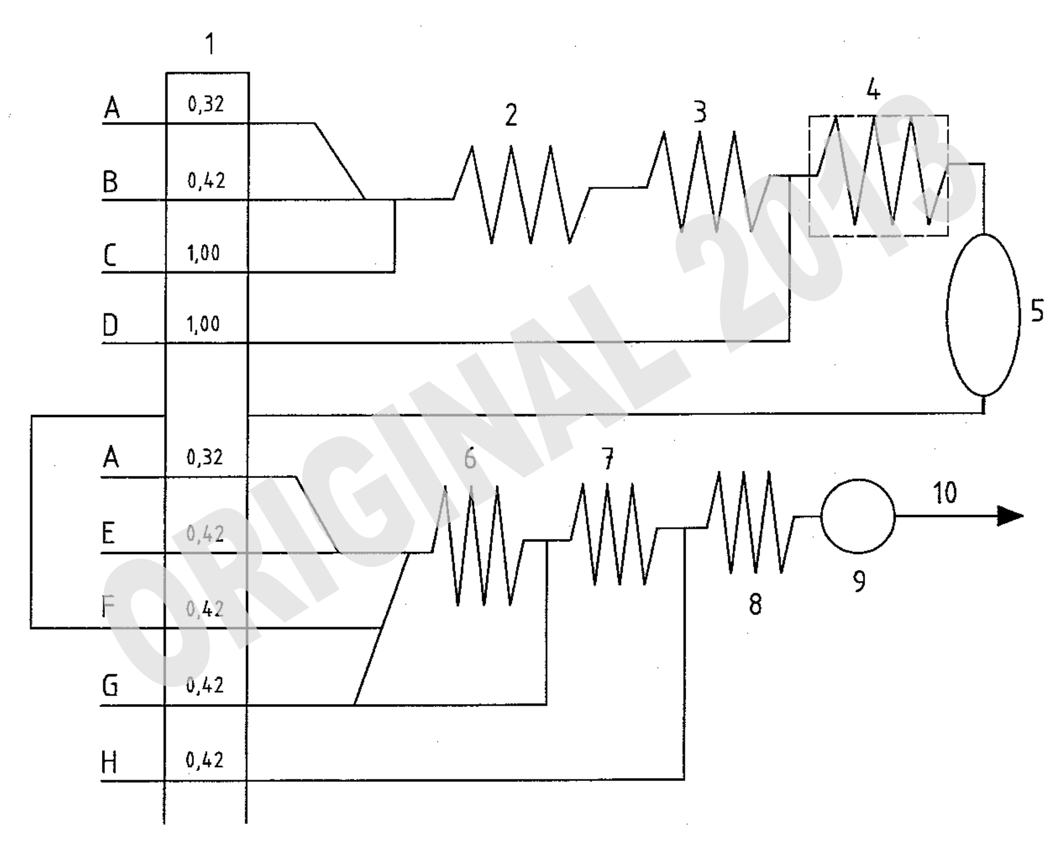
NBN EN ISO 17380 : 2013 - Qualité du sol – Détermination des cyanures totaux et des cyanures aisément libérables – Méthode d'analyse en flux continu.





15. Annexe

Figure 1 : Système en flux continu type pour la détermination photométrique des cyanures libres et des cyanures totaux utilisant une distillation.



Légende

1 pompe (avec débits exprimés en ml/min)
2 bobine de réaction (50 cm, ∅ int. 1 mm)
3 unité de décomposition par les UV (312 nm)
4 bain chauffant (30 °C)
5 unité de distillation (125 °C)
6 bobine de réaction (50 cm, ∅ int. 1 mm)
7 bobine de réaction (50 cm, ∅ int. 1 mm)
8 bain thermostaté (37 °C, 100 cm, ∅ int. 1 mm)
9 détecteur (par exemple longueur de trajectoire optique 1 cm), longueur d'onde de 590 nm à 610 nm
10 rejet

A ligne pour gaz de segmentation (air)
B ligne pour tampon pour distillation (5.2.1)
C ligne pour échantillon
D ligne pour solution de $ZnSO_4$ (5.2.2) pour les cyanures aisément libérables ou eau pour les cyanures totaux (voir Tableau 1)
E ligne pour solution tampon pour la détermination photométrique finale (5.2.3)
F ligne pour reprise d'échantillon
G ligne pour solution de chloramine-T trihydraté (5.2.4)
H ligne pour réactif de coloration (5.2.5)

